

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2005年10月6日 (06.10.2005)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2005/092962 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 11/14 // C08L 67:06
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/005366
- (22) 国際出願日: 2005年3月24日 (24.03.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-093363 2004年3月26日 (26.03.2004) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電工株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真1048番地 Osaka (JP). 財団法人国際環境技術移転研究センター (INTERNATIONAL CENTER FOR ENVIRONMENTAL TECHNOLOGY TRANSFER)

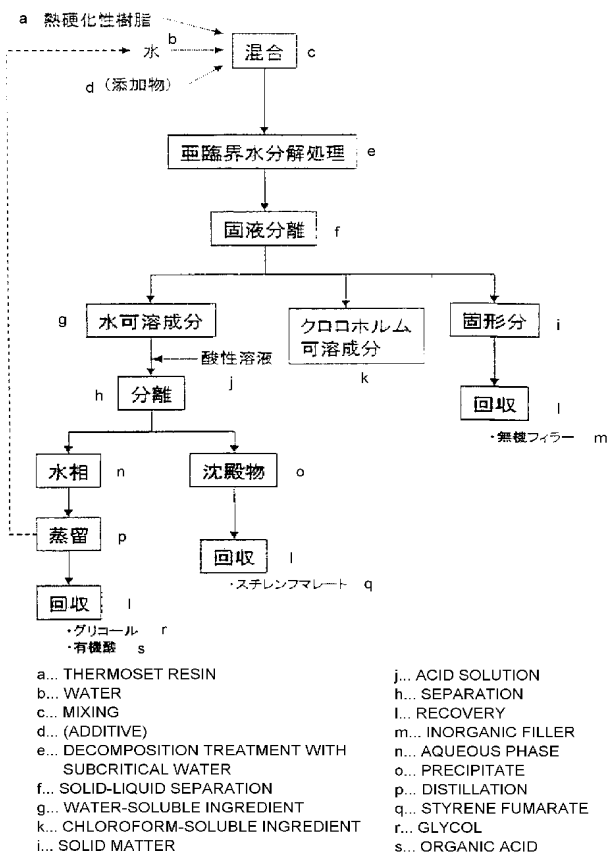
[JP/JP]; 〒5121211 三重県四日市市桜町3690番地の1 Mic (JP).

- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 日高 優 (HIDAKA, Masaru) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 中川 尚治 (NAKAGAWA, Takaharu) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). ト部 豊之 (URABE, Toyoyuki) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP). 前川 哲也 (MAEKAWA, Tetsuya) [JP/JP]; 〒5718686 大阪府門真市大字門真1048番地 松下電工株式会社内 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 河宮 治, 外 (KAWAMIYA, Osamu et al.); 〒5400001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 I M P ビル 青山特許事務所 Osaka (JP).

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF DECOMPOSING PLASTIC

(54) 発明の名称: プラスチックの分解方法



(57) Abstract: A method of plastic decomposition by which a plastic can be decomposed so that the decomposition products can be utilized as a material for producing the same plastic again. The method comprises treating a thermoset resin comprising a polyester and crosslinking parts thereof with subcritical water having a temperature lower than the heat composition temperature of the thermoset resin. The method enables the thermoset resin to be decomposed into a polyhydric alcohol, a polybasic acid, and a compound having an acid residue derived from the polyester and a residue derived from the crosslinking parts, without randomly decomposing the thermoset resin.

(57) 要約: 本発明は、プラスチックを再度同様なプラスチックの原料として再利用できるように分解することができるプラスチックの分解方法、詳細には、ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂を、該熱硬化性樹脂の熱分解温度未満の温度の亜臨界水で処理することを含む方法を提供する。本発明によれば、熱硬化性樹脂をランダムに分解せずに、多価アルコール、多塩基酸、及びポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物に分解することができる。



(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ,

BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明 細 書

プラスチックの分解方法

技術分野

[0001] 本特許出願は、日本国特許出願第2004-093363号について優先権を主張するものであり、ここに参照することによって、その全体が本明細書中へ組み込まれるものとする。

本発明は、プラスチック、特に廃棄物のプラスチックから有価物を回収するためのプラスチックの分解方法に関するものである。

背景技術

[0002] 従来、プラスチックの廃棄物はその殆どが埋立処分あるいは焼却処理されており、資源として有効活用されていない。また、埋立処分では埋立用地の確保の困難性や埋立後の地盤の不安定化という問題がある。また、焼却処分では炉の損傷、有害ガスや悪臭の発生、CO₂排出といった問題がある。このため、日本国においては、容器包装リサイクル法が1995年に制定され、プラスチックの回収再利用が義務付けられるようになった。さらに、各種リサイクル法の施行に伴ってプラスチックを含む製品の回収リサイクルの流れは加速する傾向にある。

[0003] これらの状況に合わせて、近年、プラスチックの廃棄物を再資源化することが試みられている。その一つとして、超臨界水を反応媒体とする反応により、プラスチック廃棄物を分解油化し、有用な油状物を回収する方法が提案されている。また、各種構造物材料に使用されている繊維強化プラスチックについては、超臨界水又は亜臨界水を用いてプラスチック成分を分解し、ガラス繊維や炭素繊維などの繊維を回収し、再利用する方法が提案されている（例えば、特許文献1、2参照）。

[0004] これらの方法では、プラスチックは分解により低分子化した油状成分とし、これを主に液体燃料として再利用するようにしたものである。また、高温水蒸気による加水分解反応を利用した分解方法も提案されている。この方法では、熱可塑性プラスチック及び熱硬化性プラスチックの有機高分子成分を一応、分解することができる。

[0005] しかし、上記の各方法では、プラスチックをランダムに分解するため、分解生成物が

多種成分からなる油状物質となる。すなわち、一定品質の分解生成物を得ることが困難であった。このため、ゼオライトに代表される触媒を用いて油質の改質を行うことなどの後処理が必要となつてコスト高になり、また、改質した生成油においても灯油や軽油などの石油製品そのものにするのは困難であるので、実用化には至っていない。そして、石油資源の枯渇、二酸化炭素による地球温暖化といった地球環境全体の問題に鑑みると、プラスチックの分解及び再利用の抜本的な対策が必要であるというのが現状である。

特許文献1:特開平8-85736号公報

特許文献2:特開2000-53801号公報

発明の開示

発明が解決しようとする課題

- [0006] 本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、プラスチックを再度プラスチックの原料として再利用できるように分解することができるプラスチックの分解方法を提供することを目的とするものである。

課題を解決するための手段

- [0007] 本発明においては、ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂を、該熱硬化性樹脂の熱分解温度未満の温度の亜臨界水で処理することを特徴とする。

本発明によれば、ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂(プラスチック)を、該熱硬化性樹脂の熱分解温度未満の温度の亜臨界水で処理することによって、該熱硬化性樹脂をランダムに分解することなく、有価物である多価アルコール、多塩基酸、及びポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を得ることができるよう分解することができる。また、分解生成物が多種成分からなる油状物質となるのを防止して一定品質の分解生成物を得ることができる。さらに、分解生成物は、プラスチックの製造原料などとして再利用できる。特に、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物は、熱硬化性樹脂の原料のみならず、他の樹脂に添加して低収縮剤として、あるいは界面活性剤やインク中の顔料の分散剤などとして応用することもできる。

- [0008] また、本発明は、亜臨界水がアルカリ塩(好ましくは、アルカリ金属の水酸化物)を

含有することが好ましい。

この場合、熱硬化性樹脂の加水分解反応が促進されるため処理時間を短くすることができる。しかも、熱硬化性樹脂を亜臨界水で処理することにより生成される有機酸をアルカリ塩の塩基で中和することができるので、同時に生成される多価アルコールが該有機酸の酸触媒効果により二次分解されるのを抑制して、多価アルコールを効率よく回収することができる。

- [0009] さらに、本発明は、アルカリ塩の含有量が、熱硬化性樹脂を分解して得られるポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物に含まれる酸残基の理論モル数に対して、2モル当量以上であることが好ましい。

この場合、有機酸の中和を充分に行うことができ、有機酸による多価アルコールの二次分解の抑制効果を高くすることができる。また、該ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を収率高く得ることができる。

- [0010] さらに、本発明におけるプラスチックの分解方法は、上記のように熱硬化性樹脂を亜臨界水で分解することにより得られる、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を回収する工程を含むことが好ましい。

この場合、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を利用することができる。

発明の効果

- [0011] 本発明によれば、ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂を、ランダムに分解せずに、有価物である多価アルコール、多塩基酸、及びポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を得ることができるように分解することができる。すなわち、分解生成物が多種成分からなる油状物質となるのを防止して一定品質の分解生成物を得ることができる。得られた分解生成物は、プラスチックの製造原料などとして再利用できる。

図面の簡単な説明

- [0012] [図1]本発明の方法の一実施態様を示すフローチャートである。
[図2]実施例における工程を示す概略図である。
[図3]比較例1におけるクロロホルム溶液の分析結果を示すチャート図である。

発明を実施するための最良の形態

[0013] 以下、本発明を実施するための最良の形態を説明する。

本発明において分解の対象となるプラスチックは、ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂である。

ここで「ポリエステル」とは、多価アルコール成分と多塩基酸成分が重縮合して得られる、多価アルコール残基と多塩基酸残基がエステル結合を介して互いに連結したポリマーである。該ポリエステルは、本発明の目的を達成することができる限り、特に限定されない。また、該ポリエステルは、例えば不飽和多塩基酸に由来する、二重結合を含んでいてもよい。

「架橋部」とは、上記ポリエステルの分子間を架橋する部分である。該架橋部は、例えば、架橋剤に由来する部分であるが、特に限定されない。また、該架橋部は、1個の架橋剤に由来する部分でもよく、複数の架橋剤が重合したオリゴマー又はポリマー（以下、「ポリマー」と総称する）に由来する部分でもよい。さらに、該分子とポリエステルの結合位置及び結合様式も特に限定されない。

従って、「ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂」とは、多価アルコール成分と多塩基酸成分から得られるポリエステルが架橋部を介して架橋された網状熱硬化性樹脂（網状ポリエステル樹脂）である。該樹脂としては、本発明の目的が達成される限り、いかなる態様の樹脂であってもよい。すなわち、樹脂の種類、構造及びその構成成分、架橋部（架橋剤）の種類、量及び架橋度、添加物の種類及び量などに制限はない。本発明において、該樹脂としては、好適には、多価アルコールと不飽和多塩基酸からなる不飽和ポリエステルが架橋剤により架橋された網状ポリエステル樹脂が挙げられる。

尚、本発明における「熱硬化性樹脂」とは、主として加熱等により硬化（架橋）された樹脂を意味するが、本発明の目的が達成される限り、加熱等により硬化（架橋）が進行する未硬化又は部分的に硬化された樹脂も含まれる。

[0014] 上記の多価アルコールとしては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール類を例示することができるが、これに限定されるものではない。尚、これらは併用することができる。

また、上記の多塩基酸としては、脂肪族不飽和多塩基酸(例えば、無水マレイン酸、マレイン酸、フマル酸などの脂肪族不飽和二塩基酸など)などを例示することができるが、これに限定されるものではない。尚、無水フタル酸などの飽和多塩基酸を不飽和多塩基酸と併用してもよい。

さらに、上記の架橋剤としては、スチレンやメタクリル酸メチルなどの重合性ビニルモノマーを例示することができるが、これに限定されるものではない。

- [0015] 本発明は、上記の熱硬化性樹脂を、該熱硬化性樹脂の分解温度未満の亜臨界水(亜臨界状態の水)で処理することを特徴とする。すなわち、上記の熱硬化性樹脂(主として熱硬化プラスチックの廃棄物)に水を加え、温度及び圧力を上昇させて水を亜臨界状態にして熱硬化性樹脂を分解処理する。これにより、ポリエステル由来のモノマー(多価アルコールと多塩基酸)と、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を回収することができる。

ここで、「ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物」とは、ポリエステルの加水分解により生じる多塩基酸と架橋部の反応生成物である。該酸残基には、上記多塩基酸が重合したポリマー由来の残基が含まれる。例えば、ポリエステルがフマル酸残基を有し、架橋部がスチレンポリマーである場合、上記化合物として、スチレン-フマル酸共重合体を得られる。

また、上記熱硬化性樹脂と水との配合割合は、特に制限されるものではないが、熱硬化性樹脂100質量部に対して水の添加量を100〜500質量部の範囲にするのが好ましい。

- [0016] 本発明における「亜臨界水」とは、水の温度及び圧力が水の臨界点(臨界温度374.4℃、臨界圧力22.1MPa)以下であって、且つ、温度が140℃以上(この場合、イオン積が常温の約100倍になり、水の誘電率が常温の約50%下がることから、加水分解が促進されて熱硬化性樹脂をモノマー化することができる)、その時の圧力が0.36MPa(140℃の飽和蒸気圧)以上の範囲にある状態の水をいう。

- [0017] 本発明における亜臨界水の温度は、熱硬化性樹脂の熱分解温度未満であり、好ましくは180〜270℃の範囲である。分解反応時の温度が180℃未満であると、分解処理に多大な時間がかかり、処理コストが高くなる虞がある。一方、分解反応時の温

度が270℃を超えると、ポリエステルと架橋部が分解されて、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を回収することが困難になる虞がある。

ここで、熱硬化性樹脂の熱分解温度とは、樹脂サンプルの熱重量分析(TG分析)で得られたチャートの樹脂成分の分解ステップの屈曲点で引いた接線と、TG曲線のゼロ水平線との交点に対応する温度をいう。

また、亜臨界水による処理時間は、反応温度などの条件によって異なるが、1〜4時間程度が好ましい。この処理時間は、処理コストが少なくなるので、短い方が好ましい。さらに、分解反応(亜臨界水での処理時)の圧力は、反応温度などの条件によって異なるが、2〜15MPa程度の範囲が好ましい。

[0018] 一般に、亜臨界水によるプラスチックの分解処理は、熱分解反応及び加水分解反応によって起こる。これは、多価アルコール及び有機酸を含む原料により製造された熱硬化性のプラスチック(樹脂)においても同様である。しかしながら、本発明においては、上記の熱硬化性樹脂を、該樹脂の熱分解温度未満の温度の亜臨界水に接触させて処理することにより、選択的に加水分解反応を起こすことができる。その結果、有価物である多価アルコール、多塩基酸、及びポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を得ることができる。そして、これらの分解生成物を回収してプラスチックの製造原料などとして再利用することができる。

[0019] 本発明においては、亜臨界水がアルカリ塩を含有することが好ましい。アルカリ塩により熱硬化性樹脂の加水分解反応が促進されるので、処理時間を短くすることができ、処理コストを低くすることができる。また、超臨界状態に近い高温域の亜臨界水で熱硬化性樹脂を処理する場合、分解生成物である多価アルコールが、同時に生成される有機酸の酸触媒効果により二次分解される虞がある。アルカリ塩を亜臨界水に含有させた場合、アルカリ塩の塩基によって当該有機酸を中和することができるので、上記二次分解を抑制することができる。

ここで、「アルカリ塩」とは、酸と反応して塩基性の性質を示すアルカリ金属やアルカリ土類金属の塩を意味し、例えば、水酸化カリウム(KOH)や水酸化ナトリウム(NaOH)などのアルカリ金属の水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸バリウム、水酸化カルシウ

ム、炭酸マグネシウムなどが挙げられるが、これに限定されるものではない。なかでも、アルカリ金属の水酸化物が特に好ましい。

[0020] 上記亜臨界水中のアルカリ塩の含有量は、特に限定されるものではないが、熱硬化性樹脂を分解して得られるポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物に含まれる酸残基の理論モル数に対して、2モル当量以上であることが好ましい。アルカリ塩の含有量が2モル当量未満であると、前記化合物を回収しにくくなる虞がある。尚、亜臨界水中のアルカリ塩の含有量の上限は、特に限定はされないが、10モル当量以下であることが、コスト面などから好ましい。

また、「ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物に含まれる酸残基の理論モル数」とは、分解して得られた該化合物をNMRで分析して得られた酸残基と架橋部由来の残基の分子の数の比率と、用いた架橋部形成材料の量より求めた、前記化合物中に存在する酸残基の推定含有モル数を表す。

[0021] 以下、図1を参照して本発明をさらに説明する。

図1は、亜臨界水を用いてポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂を分解し、多価アルコール、多塩基酸、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物、及び該樹脂中に含まれた無機フィラーを回収する工程を示すフローチャートである。

[0022] まず、分解処理の対象となる熱硬化性樹脂と水及びアルカリ金属の水酸化物などの添加物とを混合し、これを加熱加圧することにより、該熱硬化性樹脂の分解温度未満の亜臨界水で該熱硬化性樹脂を分解処理する。次に、分解処理物を冷却した後、濾過などでの方法で固液分離する。ここで、熱硬化性樹脂に含まれていたガラス繊維や炭酸カルシウムなどの無機フィラーは固形分として得られる。また、水及びこれに溶解されている水可溶成分は、液分として得られる。尚、上記固形分中に熱硬化性樹脂の未反応残渣などが含まれている場合は、必要に応じて、固形分をクロロホルムなどの溶剤と混合する。これにより、溶剤に可溶な成分（熱硬化性樹脂の未反応残渣）と溶剤に不溶な無機フィラーとを分離することができる。その結果、無機フィラーを高純度で回収することができる。

[0023] 一方、固液分離で得られた液分に塩酸などの酸性溶液を添加して中和するあるいは

は酸性にすることにより、沈殿を生じさせる。次に、濾過などの方法により水相と沈殿物とに分離する。そして、この沈殿物を回収することにより、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物(例えば、スチレン-フマル酸共重合物(スチレンフマレート)やスチレン-マレイン酸共重合物)を得ることができる。得られたスチレンフマレートなどは、他の樹脂に添加して、低収縮剤として、あるいは界面活性剤やインク中の顔料の分散剤などとして再利用することができる。また、上記で得られた水相を蒸留することにより、水とグリコールなどの多価アルコールと有機酸とをそれぞれ別々に回収することができる。これらは、プラスチックの製造原料(モノマー)などとして再利用できる。尚、蒸留で得られた水は、再度、亜臨界水を生成するための水として利用することができる。

実施例

[0024] 以下、本発明を実施例によってさらに説明する。

尚、実施例及び比較例において、熱硬化性樹脂の熱分解温度、グリコール回収率、有機酸回収率、分解率及びポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物(以下、「化合物[1]」とも称する)の生成率を以下のように求めた。

[熱硬化性樹脂の熱分解温度]

樹脂サンプルの熱重量分析(TG分析)で得られたチャートの樹脂成分の分解ステップの屈曲点で引いた接線と、TG曲線のゼロ水平線との交点に対応する温度を求めて熱分解温度とした。

[グリコール回収率]

グリコール回収率は、以下の式より算出した。

グリコール回収率(%) = グリコールモノマー成分の定量結果 / 熱硬化性樹脂のグリコールモノマー成分の推定含有量 × 100

[有機酸回収率]

有機酸回収率は、以下の式より算出した。

有機酸回収率(%) = 有機酸モノマー成分の定量結果 / 熱硬化性樹脂の有機酸モノマー成分の推定含有量 × 100

[分解率]

分解率は、以下の式より算出した。

分解率(%) = (熱硬化性樹脂の樹脂量 - 未反応樹脂残渣) / 熱硬化性樹脂の樹脂量 × 100

[ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物(化合物[1])の生成率]

化合物[1]の生成率は、以下の式より算出した。

化合物[1]の生成率(%) = (分解処理後の水可溶成分に塩酸を加えてpH約4に調整して生じさせた沈殿物の乾燥重量) / (分解して得られた化合物をNMRで分析して得られた酸残基と架橋部由来の残基の分子の数の比率と、用いた架橋部形成材料の量より求めた、化合物[1]の推定含有量) × 100

[0025] (実施例1)

試験用の熱硬化性樹脂(不飽和ポリエステル樹脂)を作製した。まず、多価アルコールであるグリコール類のプロピレングリコール50wt%と、不飽和有機酸である無水マレイン酸50wt%を配合してワニスを作成した。次いで、架橋剤としてスチレンをワニスとほぼ当量配合した。その後、ワニスとスチレンの混合物50wt%と炭酸カルシウム50wt%を配合して、硬化させることにより上記熱硬化性樹脂を得た。尚、この熱硬化性樹脂の熱分解温度は320℃であった。

[0026] 次に、上記の熱硬化性樹脂3gと純水15gとを取り、これらを反応管に仕込んだ後、反応管内をアルゴンガスで置換封入した。

次に、図2に示すように、熱硬化性樹脂と純水とを仕込んだ反応管1を230℃の恒温槽2に浸漬し、反応管1内の純水を亜臨界状態にし、浸漬したまま放置することにより熱硬化性樹脂の分解処理を4時間行なった。その後、反応管1を恒温槽2から取り出して冷却槽3に浸漬し、反応管1を急冷して室温にまで戻した。

[0027] 上記分解処理後の反応管1の内容物は、水可溶成分と未反応樹脂残渣と炭酸カルシウムであった。この内容物を濾過することにより固形分を分離して反応管1から回収した。次いで、水可溶成分と未反応樹脂残渣を分析した。水可溶成分からガスクロマトグラフィー分析(GC分析)によりグリコールモノマー成分を定量してグリコール回収率を算出した。イオン交換クロマトグラフィー分析(IC分析)により有機酸モノマー

成分を定量して有機酸回収率を算出した。未反応樹脂残渣から分解率を算出した。結果を表1に示す。

[0028] 次に、水可溶成分を塩酸で中和させて生じた沈殿物を回収して、赤外分光分析(IR分析)と核磁気共鳴分光分析(NMR分析)により定性分析を行なった。また、上記の沈殿物を乾燥させて質量を測定し、反応管1に仕込んだ熱硬化性樹脂の質量との比較・計算により、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物(化合物[1])の生成率を算出した。結果を表1に示す。

[0029] (実施例2)

純水の代わりに、濃度0.2モル／リットルのKOH水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして分解処理を行なうと共に、グリコール回収率、有機酸回収率、分解率、化合物[1]の生成率を算出した。結果を表1に示す。

[0030] (実施例3)

純水の代わりに、濃度0.5モル／リットルのKOH水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして分解処理を行なうと共に、グリコール回収率、有機酸回収率、分解率、化合物[1]の生成率を算出した。結果を表1に示す。

[0031] (実施例4)

純水の代わりに、濃度1.0モル／リットルのKOH水溶液を用いた以外は、実施例1と同様にして分解処理を行なうと共に、グリコール回収率、有機酸回収率、分解率、化合物[1]の生成率を算出した。結果を表1に示す。

[0032] (比較例1)

230℃の恒温槽2に反応管1を浸漬して4時間の分解処理を行なう代わりに、360℃の恒温槽2に反応管1を浸漬して20分間の分解処理を行なった以外は、実施例1と同様にして分解処理を行なうと共に、グリコール回収率、有機酸回収率、分解率、化合物[1]の生成率を算出した。結果を表1に示す。

[0033] (比較例2)

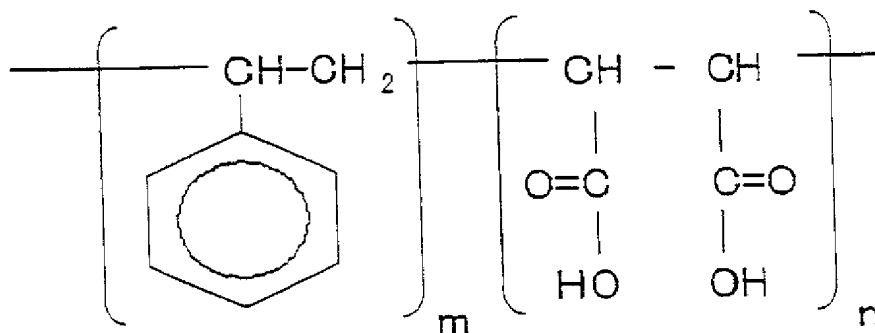
純水の代わりに、濃度1.0モル／リットルのKOH水溶液を用いた以外は、比較例1と同様にして分解処理を行なうと共に、グリコール回収率、有機酸回収率、分解率、化合物[1]の生成率を算出した。結果を表1に示す。

[0034] [表1]

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
反応温度	230°C	230°C	230°C	230°C	360°C	360°C
圧力	2.8 MPa	2.8 MPa	2.8 MPa	2.8 MPa	18.7 MPa	18.7 MPa
処理時間	4時間	4時間	4時間	4時間	20分間	20分間
塩基濃度	なし	KOH 0.2 mol/l	KOH 0.5 mol/l	KOH 1.0 mol/l	なし	KOH 1.0 mol/l
化合物[1]に含まれる酸残基の理論モル数に対するアルカリ塩のモル数	0	1.92	4.80	9.61	0	9.61
反応前pH	6.59	13.18	13.35	13.65	8.3	13.50
反応後pH	6.87	6.58	9.83	11.50	6.3	8.9
分解率	5.1%	36.1%	86.6%	100%	100%	100%
グリコール回収率	47.4%	41.3%	71.7%	66.7%	1.9%	42.2%
有機酸回収率	5.0%	9.8%	19.1%	20.9%	0.0%	0.0%
化合物[1]の生成率	1%以下	1%以下	約70%	約80%	0.1%以下	0.1%以下

[0035] 上記の実施例で回収されるグリコール類、有機酸類モノマーは、それぞれプロピレングリコール、フマル酸であった。また、回収した水可溶成分を中和することにより沈殿した化合物[1]は、[化1]に代表されるスチレン-フマル酸共重合体であった。

[0036] [化1]



[0037] [式中、m及びnは、1より大きい整数である]

[0038] 実施例1〜3では、亜臨界水による分解処理後の成分は、無機フィラー（炭酸カルシウム）以外は全て水にて処理することが可能であった。比較例1及び2では、分解生成物のうち、水に不溶な成分は、無機フィラーと分離するためにクロロホルムを用

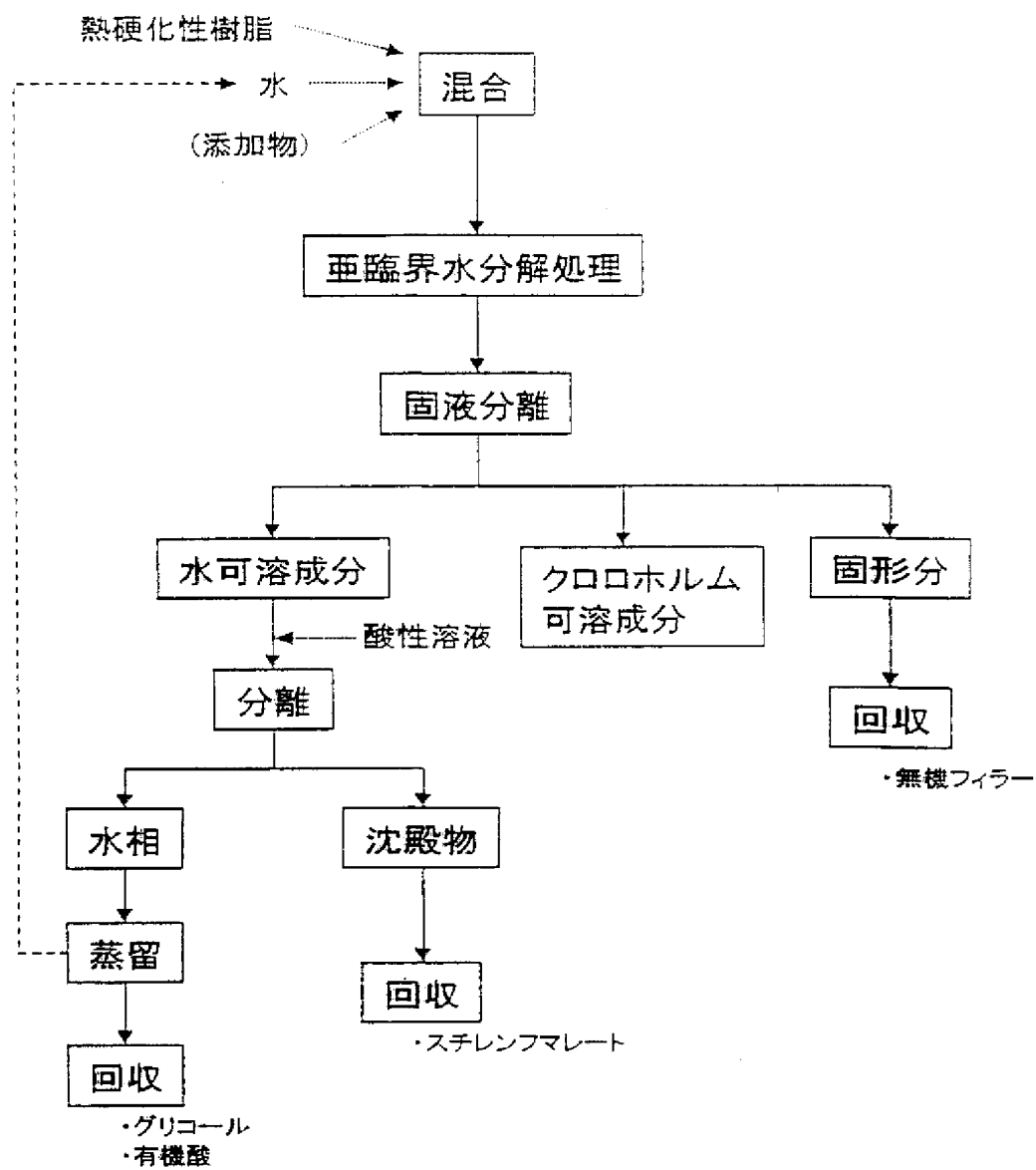
いる必要があった。このうち、比較例1におけるクロロホルム溶液をガスクロマトグラフ質量分析計に導入して、溶液中の成分分析を行なった結果を図3に示す。この分析結果から明らかなように、上記溶液中に数多くの成分が検出され、同定されただけでも、様々な構造式を持つ化合物が得られていた。したがって、この条件における分解処理は、熱分解反応が支配的といえ、有価物の高品質な回収を阻害しているといえる。

[0039] 一方、実施例1〜3における本発明のプラスチックの分解方法によれば、ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂を、該熱硬化性樹脂の熱分解温度未満の温度である230℃の亜臨界水で処理することで、グリコール類及び有機酸類に加え、ポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物(化合物[1])であるスチレン-フマル酸共重合体を回収することが可能であった。また、表1から明らかなように、実施例1〜3は比較例1及び2よりも処理時間は長くなるが、温度を360℃から230℃として処理することで、グリコール類及び有機酸類の回収率を向上させることが確認された。

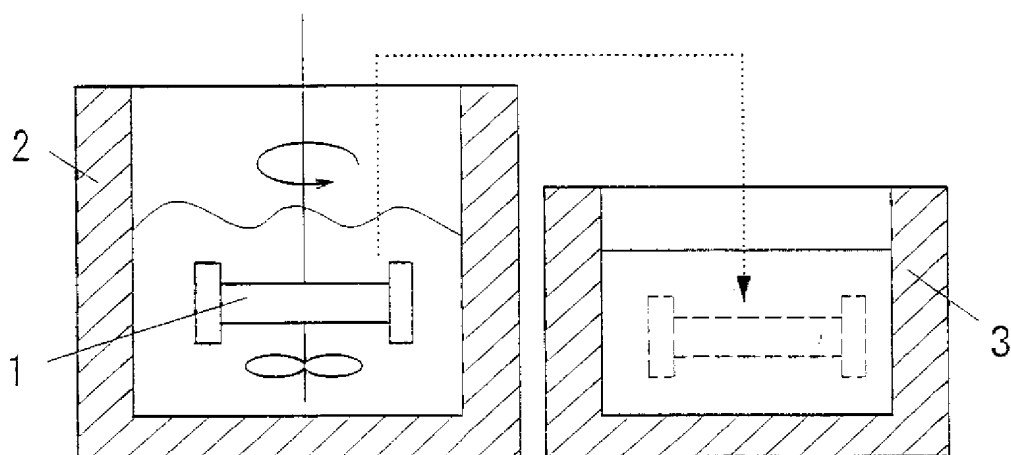
請求の範囲

- [1] ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂を、該熱硬化性樹脂の熱分解温度未満の温度の亜臨界水で処理することを含む、プラスチックの分解方法。
- [2] 亜臨界水がアルカリ塩を含有する、請求項1に記載の方法。
- [3] アルカリ塩がアルカリ金属の水酸化物である、請求項2に記載の方法。
- [4] アルカリ塩の含有量が、熱硬化性樹脂を分解して得られるポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物に含まれる酸残基の理論モル数に対して、2モル当量以上である、請求項2に記載の方法。
- [5] (a) ポリエステルとその架橋部を含んでなる熱硬化性樹脂を、該熱硬化性樹脂の熱分解温度未満の温度の亜臨界水で処理する工程と、
(b) 工程(a)で得られたポリエステル由来の酸残基と架橋部由来の残基を含んでなる化合物を回収する工程
を含む、プラスチックの分解方法。

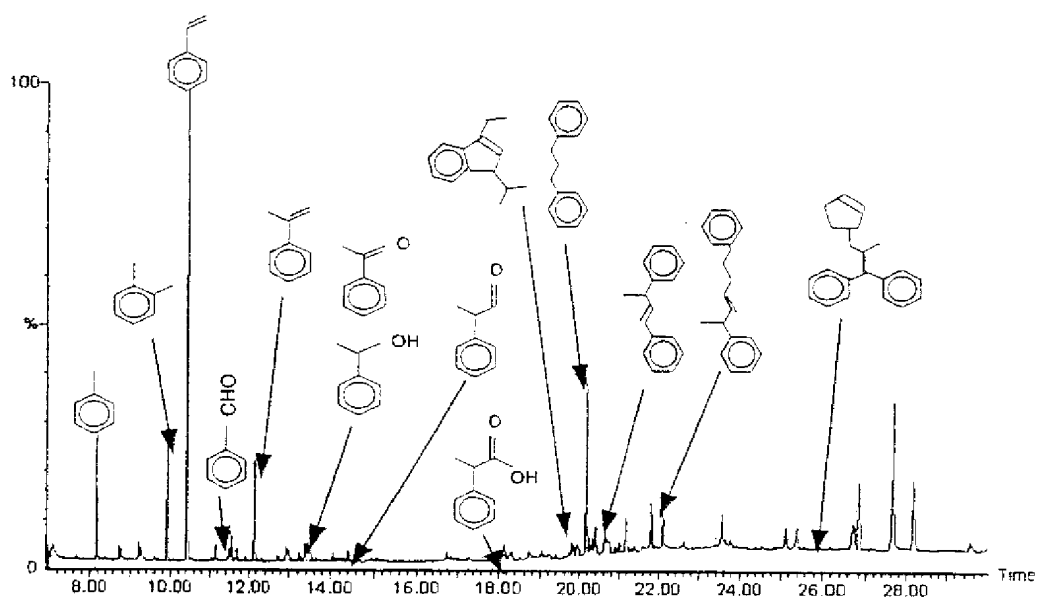
[図1]



[図2]



[図3]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005366

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ G08J11/14//C08L67:06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J11/00-11/28, C07C27/00-69/96, C08L67/06-67/07

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2005
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2005	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2005

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 10-24274 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 27 January, 1998 (27.01.98), Full text (Family: none)	1-5
X	JP 11-140224 A (Hitachi, Ltd.), 25 May, 1999 (25.05.99), Par. Nos. [0007] to [0010], [0016] (Family: none)	1, 5
P, X	JP 2004-155964 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 03 June, 2004 (03.06.04), Full text (Family: none)	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
10 June, 2005 (10.06.05)Date of mailing of the international search report
28 June, 2005 (28.06.05)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/005366

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	WO 2004/041917 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.), 21 May, 2004 (21.05.04), Full text & AU 2003277574 A1	1-5
A	JP 2002-226871 A (The Tokyo Electric Power Co., Inc.), 14 August, 2002 (14.08.02), Par. Nos. [0012] to [0018] (Family: none)	1-5

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J11/14 // C08L67:06

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C08J11/00-11/28, C07C27/00-69/96, C08L67/06-67/07

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 1 0 - 2 4 2 7 4 A (住友ベークライト株式会社) 1 9 9 8 . 0 1 . 2 7, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5
X	J P 1 1 - 1 4 0 2 2 4 A (株式会社日立製作所) 1 9 9 9 . 0 5 . 2 5, 【0007】 - 【0010】、【0016】 (ファミリーなし)	1, 5
P X	J P 2 0 0 4 - 1 5 5 9 6 4 A (松下電工株式会社) 2 0 0 4 . 0 6 . 0 3, 全文 (ファミリーなし)	1 - 5

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

10.06.2005

国際調査報告の発送日

28.6.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

斉藤 信人

電話番号 03-3581-1101 内線 3421

4 D

7 6 1 4

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
P X	WO 2004/041917 A1 (MATSUSHITA ELECTRIC WORKS, LTD.) 2004. 05. 21, 全文 & AU 20032 77574 A1	1-5
A	JP 2002-226871 A (東京電力株式会社) 200 2. 08. 14, 【0012】-【0018】(ファミリーなし)	1-5